

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/059392 A1

(51) 国際特許分類⁷: G03F 7/039

奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016266

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 18 日 (18.12.2003)

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-376294
2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) JP

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 和史 (SATO, Kazufumi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 萩原 三雄 (HAGIHARA, Mitsuo) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 川名 大助 (KAWANA, Daisuke) [JP/JP]; 〒211-0012 神

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POSITIVE RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

(57) Abstract: A positive resist composition containing a resin component (A) which has a group suppressing the solubility thereof into an alkali and undergoing dissociation on the action of an acid and thus exhibits such alkali solubility that is increased by the action of an acid, and an acid generating component (B) which generates an acid on the exposure to a light, wherein the resin component (A) is a copolymer comprising a first constituting unit (a1) derived from hydroxystyrene and a second constituting unit (a2) derived from a (meth)acrylate ester having an alcoholic hydroxyl group, wherein 10 to 25 mole % of the sum of the hydroxyl group in the constituting unit (a1) and the alcoholic hydroxyl group in the constituting unit (a2) is protected by the above-mentioned group, and wherein the copolymer before the protection by the above-mentioned group has a mass average molecular mass of 2000 to 8500; and a method for forming a pattern using the positive resist composition. The positive resist composition allows the achievement of the reduction of the development defect in combination with good performance for resolution.

(57) 要約: 良好な解像性能が得られるとともに、現像欠陥を低減させることができるポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供する。このポジ型レジスト組成物は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むポジ型レジスト組成物において、樹脂成分(A)が、ヒドロキシステレンから誘導される第1の構成単位(a1)、およびアルコール性水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される第2の構成単位(a2)を含む共重合体であって、前記構成単位(a1)の水酸基と前記構成単位(a2)のアルコール性水酸基との合計の10モル%以上25モル%以下が前記酸解離性溶解抑制基により保護されており、前記酸解離性溶解抑制基で保護される前の共重合体の質量平均分子量が2000以上8500以下である。

WO 2004/059392 A1

明 細 書

ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

技術分野

- 5 本発明はポジ型レジスト組成物およびレジストパターンの形成方法に関する。
 なお、本出願は、日本国特許出願 2002 年第 376294 号を基礎としており、その内容をここに組み込むものとする。

背景技術

- 10 K r F エキシマレーザを用いて露光する方法に好適なレジスト材料として提案
 されている K r F 用ポジ型レジスト組成物は、一般に、ベース樹脂として、ポリ
 ヒドロキシスチレン系の樹脂の、水酸基の一部を、酸解離性溶解抑制基で保護し
 たものが用いられている。酸解離性溶解抑制基としては、1-エトキシエチル基
 に代表される鎖状エーテル基又はテトラヒドロピラニル基に代表される環状エー
15 テル基等のいわゆるアセタール基、t e r t -ブチル基に代表される第3級アル
 キル基、t e r t -ブトキシカルボニル基に代表される第3級アルコキシカルボ
 ニル基等が主に用いられている。

 【特許文献1】 特開 2000-227658 号公報

 【特許文献2】 特開 2000-188250 号公報

- 20 【特許文献3】 特開 2000-356850 号公報

 ところで、このようなポリヒドロキシスチレン系の樹脂をベース樹脂としたレ
 ジスト組成物において、高解像性とするためには、水酸基の酸解離性溶解抑制基
 による保護割合が高い方が好ましいが、酸解離性溶解抑制基による保護割合を高
 くすると、現像後のレジストパターンにパターン欠陥（以下、現像欠陥というこ
25 ともある。）が生じ易くなるという問題があった。

 また、特許文献1には、ヒドロキシスチレンの重合単位とメタクリル酸3-ヒ
 ドロキシ-1-アダマンチルの重合単位と酸に不安定な基とを持つ酸の作用によ
 りアルカリ可溶となる重合体を用いたポジ型レジスト組成物が開示されている
 が、該重合体を用いたポジ型レジスト組成物では、特にマイクロブリッジという

タイプの現像欠陥が生じやすいという問題もあった。

発明の開示

よって本発明の課題は、高解像性のレジストパターンが得られるとともに、現
5 像欠陥を低減させることができるポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

本発明者等は、従来のポリヒドロキシスチレン系の樹脂では、水酸基の保護割合が高くなるとレジスト膜未露光部のアルカリ現像液に対する不溶性が高くなって解像性能が高くなる反面、同時にレジスト膜未露光部の疎水性が高くなるため
10 に、現像後のリンス工程においてリンス液とのなじみが悪くなり、その結果、現像欠陥が生じやすくなるとの知見を得た。

前記課題を解決するために、本発明のポジ型レジスト組成物は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含むポジ型レジスト組成物において、前記樹脂成分（A）が、ヒドロキシスチレンから誘導される第1の構成単位
15 （a1）、およびアルコール性水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される第2の構成単位（a2）を含む共重合体であって、前記構成単位（a1）の水酸基と前記構成単位（a2）のアルコール性水酸基との合計の10モル%以上25モル%以下が前記酸解離性溶解抑制基により保護されており、前記
20 酸解離性溶解抑制基で保護される前の共重合体の質量平均分子量が2000以上8500以下であることを特徴とするものである。

また、本発明はサーマルフロープロセス用のそのようなポジ型レジスト組成物を提供する。

また、本発明のレジストパターン形成方法は、基板上に、本発明のポジ型レジスト組成物からなるポジ型レジスト膜を形成し、該ポジ型レジスト膜に対して
25 選択的に露光処理を行った後、現像処理を施して形成したレジストパターンに、サーマルフロー処理を施して前記レジストパターンを狭小化させることを特徴とするものである。

本明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル

酸の一方あるいは両方を意味する。「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を意味する。

本発明のポジ型レジスト組成物を用いると、良好な解像性能が得られるとともに、
5 現像欠陥を低減させることができる。

本発明のポジ型レジスト組成物はサーマルフロー処理を有するパターン形成方法にも好適に用いることができ、良好なフローレートが得られる。

本発明のポジ型レジスト組成物を用い、サーマルフロー処理を有するパターン形成方法によれば、現像工程における解像性能が高く、現像欠陥が防止される
10 のので、サーマルフロー処理後の狭小化レジストパターンにおいても、高解像性能および低欠陥が達成される。また、本発明のポジ型レジスト組成物は、架橋剤成分を含有させなくても良好なサーマルフロー処理を行うことができる。

発明を実施するための最良の形態

15 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポジ型レジスト組成物は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含む。

前記（A）成分においては、露光により前記（B）成分から発生した酸が作用
20 すると、酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって（A）成分全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。

そのため、レジストパターンの形成においてマスクパターンを介して露光すると又は露光に加えて露光後加熱すると、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で未露光部はアルカリ不溶性をのまま変化しないので、アルカリ現像することにより
25 ポジ型のレジストパターンが形成できる。

樹脂成分（A）

本発明において、樹脂成分（A）は、ヒドロキシスチレンから誘導される第1の構成単位（a 1）と、アルコール性水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステ

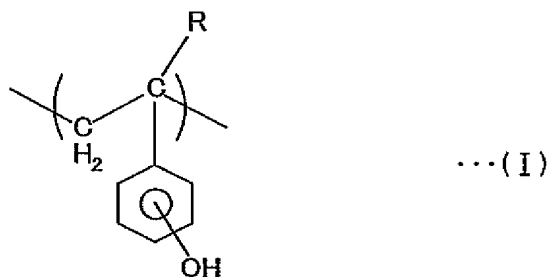
ルから誘導される第2の構成単位(a2)を必須の構成単位として有し、第1の構成単位(a1)の水酸基および第2の構成単位(a2)のアルコール性水酸基のうちの一部が酸解離性溶解抑制基で保護された共重合体である必要がある。

- この共重合体は、前記第1の構成単位(a1)および第2の構成単位(a2)のほかに、さらにスチレンから誘導される第3の構成単位(a3)を有する共重合体であってもよい。

第1の構成単位(a1)

- (A)成分の第1の構成単位(a1)は、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位であり、下記一般式(I)で表される。即ち、ここでのヒドロキシスチレンとは、文字どおりのヒドロキシスチレン又は α -メチルヒドロキシスチレンのいずれかを意味する。

下記一般式(I)で表される、第1の構成単位(a1)において、水酸基の位置は、o-位、m-位、p-位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることからp-位が好ましい。



(式中Rは水素原子又はメチル基である。)

第2の構成単位(a2)

- (A)成分の第2の構成単位(a2)は、アルコール性水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

本発明の(A)成分は、従来のポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂よりも、アルカリ現像液に対する溶解性を低下させている。そして、それによって従来よりも低い特定の保護率でアルカリ現像液に対する十分な不溶性が得られ、高解像性と現像欠陥の低減に成功したものである。

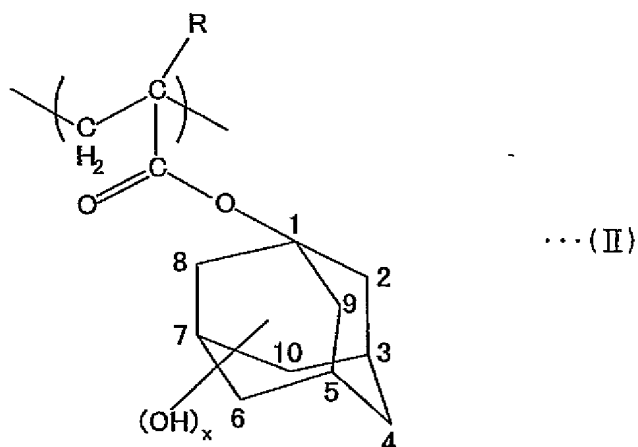
すなわち、従来のポリヒドロキシシチレンの水酸基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂は、該保護した単位以外は全てヒドロキシシチレン単位であった。このためアルカリ現像液に対する溶解性は本発明の（A）成分に比べて大きい。

- 5 本発明においては、このヒドロキシシチレン単位に変えて、よりアルカリ溶解性に劣るアルコール性水酸基をベース樹脂側鎖中の一部に導入しうる構成単位を用いることにより、アルカリ現像液に対する溶解性を低下させている。したがって、本発明における第2の構成単位（a2）は、そのような作用を有する限り、アルコール性水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位
- 10 位であれば、限定されるものではないが、高解像性、対ドライエッチング性に優れることから、アルコール性水酸基を有する脂肪族多環式基含有（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

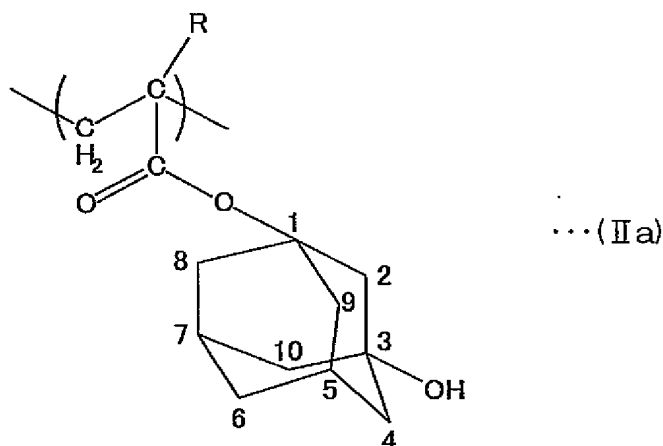
- 上記アルコール性水酸基を有する脂肪族多環式基を構成する多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1
- 15 個の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。この様な多環式基は、A r Fレジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラ
- 20 シクロドデカニル基が工業的に入手が容易であるから好ましい。

特には、第2の構成単位（a2）として、下記一般式（II）で表される、少なくとも一つのアルコール性水酸基を有するアダマンチル基含有（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を好適に用いることができる。

- 下記一般式（II）で表される第2の構成単位（a2）の中で最も好ましいのは下記一般式（IIa）で表される構成単位である。
- 25



(式中Rは水素原子又はメチル基、xは1～3の整数である。)



(式中Rは水素原子又はメチル基である。)

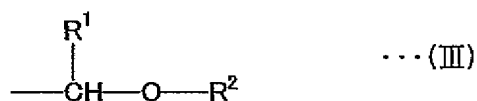
5

酸解離性溶解抑制基

(A) 成分において、第1の構成単位 (a 1) の水酸基と第2の構成単位 (a 2) のアルコール性水酸基のうち一部の水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護されている。

- 10 前記酸解離性溶解抑制基としては、従来の化学増幅型のK r F用ポジ型レジスト組成物およびA r F用ポジ型レジスト組成物における、酸解離性溶解抑制基として提案されているものを適宜用いることができ、例えば、tert-ブチル基、tert-アミル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペン

チル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基等の鎖状又は環状の第3級アルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等の環状エーテル基、又は下記一般式(III)で表される1位が炭素数1~8の鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシ基で置換された1-低級アルコキシアルキル基等を用いることができる。この中でも、特に一般式(III)で表される1-低級アルコキシアルキル基が好ましい。それらの具体例としては、1-エトキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基のような鎖状又は分岐状アルコキシアルキル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基のような環状アルコキシアルキル基が挙げられ、それらの中でも特に解像性能に優れることから、1-エトキシエチル基が好ましい。



(式中、 R^1 は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^2 は炭素数1~8の鎖状又は分岐状のアルキル基、または炭素数5~7のシクロアルキル基を表す。)

本発明において、(A)成分における水酸基の保護割合は、第1の構成単位(a1)の水酸基と前記第2の構成単位(a2)のアルコール性水酸基との合計の10モル%以上25モル%以下の範囲であり、好ましくは15モル%以上20モル%以下である。

水酸基の保護割合を、上記範囲の上限以下とすることにより現像欠陥を効果的に防止することができ、上記範囲の下限以上とすることにより、良好な解像性能が得られる。

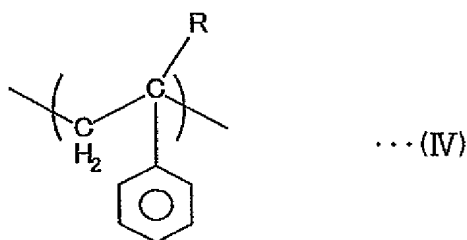
第1の構成単位(a1)の水酸基と第2の構成単位(a2)のアルコール性水酸基がそれぞれどの程度保護されているかは、特に限定されないが、第1の構成単位(a1)の水酸基(ヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基)のみ、又は(a1)の水酸基および(a2)のアルコール性水酸基の両方が酸解離性溶解抑制基で保護されている方が好ましい。

また、酸解離性溶解抑制基にも依存するが、(a1)の水酸基および(a2)のアルコール性水酸基の両方が酸解離性溶解抑制基で保護される場合がより好ま

しい。

第3の構成単位 (a 3)

(A)成分の第3の構成単位 (a 3) は、スチレンから誘導される構成単位であり、下記一般式 (IV) で表される。即ち、ここでのスチレンとは、文字どおりのスチレン又は α -メチルスチレンのいずれかを意味する。



(式中Rは水素原子又はメチル基である。)

(A)成分において、前記酸解離性溶解抑制基で保護する前の共重合体の前記構成単位 (a 1) と前記構成単位 (a 2) とのモル比、すなわち第1の構成単位：第2の構成単位が85：15～70：30の範囲内であることが好ましく、より好ましい範囲は82：18～78：22である。第2の構成単位 (a 2) が、上記の範囲より多いと現像液に対する溶解性が不足し、他方少ないと、第2の構成単位を用いたことによる効果が十分に得られない。

また、(A)成分において、前記酸解離性溶解抑制基で保護する前の共重合体の第1の構成単位 (a 1) と第2の構成単位 (a 2) の合計が、(A)成分全体において、90モル%以上であることが好ましく、これより少ないと解像性が劣化する傾向がある。第1の構成単位 (a 1) と第2の構成単位 (a 2) の合計は、より好ましくは95モル%以上であり、100モル%でもよい。

本発明において、第3の構成単位 (a 3) は必須ではないが、これを含有させると焦点深度が向上する、耐ドライエッチング性が向上するなどの利点を得られる。第3の構成単位 (a 3) を用いる場合は、(A)成分を構成する構成単位の合計の0.5～10モル%とすることが好ましく、より好ましくは2～5モル%である。第3の構成単位 (a 3) が上記範囲より多いと現像液に対する溶解性が劣化する傾向にある。

第1の構成単位(a1)と第2の構成単位(a2)を必須の構成単位とする共重合体の、水酸基の一部が酸解離性溶解抑制基で保護される前における質量平均分子量(ポリスチレン換算、以下同様)は2000以上8500以下とする必要があり、好ましくは4500以上8500以下であり、最も好ましいのは4500以上8000以下である。該質量平均分子量を8500以下とすることによってマイクロブリッジの発生を防止することができる。また、該質量平均分子量が2000未満である対エッチング性や耐熱性に劣る。

ここでのマイクロブリッジとは、現像欠陥の一種で、例えばラインアンドスペースパターンにおいて、隣接するレジストパターンの表面に近い部分どうしがレジストでつながれて橋かけ状態になった欠陥をいう。

マイクロブリッジは、質量平均分子量が高いほど、また露光後加熱(PEB)の温度が高いほど発生し易い。

また、前記共重合体の、水酸基の一部が酸解離性溶解抑制基で保護される前における分散度(Mw/Mn比)は、分散度が小さい単分散であると、解像性に優れ好ましい。具体的には、2.0以下、好ましくは1.8以下である。

樹脂成分(A)は、例えば、水酸基が保護されていない(a1)に相当するモノマーと、水酸基が保護されていない(a2)に相当するモノマーとを共重合させた後、(a1)および/または(a2)の水酸基を、周知の手法により酸解離性溶解抑制基で保護する方法により製造することができる。

または、予め水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護された(a1)に相当するモノマーを調製し、これと(a2)に相当するモノマーを常法により共重合させた後、加水分解により、酸解離性溶解抑制基で保護された水酸基の一部を水酸基に変え、さらに必要であれば(a2)の水酸基を、周知の手法により酸解離性溶解抑制基で保護する方法によっても製造することができる。

本発明のポジ型レジスト組成物における樹脂成分(A)の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚に応じて調整すればよい。一般的には、固形分濃度にして、8~25質量%、より好ましくは10~20質量%である。

酸発生剤成分(B)

本発明において、酸発生剤成分（B）としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

中でもジアゾメタン系酸発生剤やオニウム塩類が好ましい。ジアゾメタン系酸
5 発生剤の具体例としては、ビス（シクロペンチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンシルホニル）ジアゾメタン、ビス（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン等が挙げられる。

10 オニウム塩類の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメ
15 ンスルホネート、（4-メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、（p-tert-ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホ
20 ネートが挙げられる。これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましく、その中でもトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロブタンスルホネートが更に好ましい。

（B）成分として、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み
25 合わせて用いてもよい。

（B）成分の使用量は、（A）成分100質量部に対し、1～20質量部、好ましくは2～10質量部とされる。上記範囲より少ないとパターン形成が十分に行われないうし、上記範囲を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

アミン類 (C)

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性 (post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise exposure of the resist layer) などを向上させるために、さらに任意の (C) 成分として、公知のアミン類、好ましくは第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンを含有させることができる。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリベンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンのようなアルカノールアミンや、トリイソプロピルアミンのような第3級アミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのアミンは、(A) 成分100質量部に対して、通常0.01~5.0質量%の範囲で用いられる。

その他の任意成分

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

架橋剤成分 (D)

本発明のポジ型レジスト組成物を、後述のサーマルフロー処理を含む工程に使用する場合、架橋剤成分 (D) を含有させてもよい。

このような架橋剤成分 (D) は、加熱により樹脂成分 (A) と反応して架橋を形成する成分であり、サーマルフロー処理に好適な化学増幅型レジスト組成物に

おける架橋剤成分として知られているものを適宜使用することができる。

具体的には、架橋剤成分 (D) として、架橋性の少なくとも 2 個のビニルエーテル基を有する化合物を用いることができ、アルキレングリコールやジアルキレングリコール、トリアルキレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコールや、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、ペンタグリコール、シクロヘキシルジメタノールなどの多価アルコールの少なくとも 2 個の水酸基をビニルエーテル基で置換した化合物を用いることができる。好ましい架橋剤成分

(D) の具体例としては、シクロヘキシルジメタノールジビニルエーテルが挙げられる。

- 10 これらの架橋剤成分 (D) を用いる場合、(A) 成分 100 質量部に対して、通常 0.1 ~ 25 質量%、好ましくは 1 ~ 15 質量% の範囲で用いられる。架橋剤成分 (D) は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機溶剤

- 15 本発明のポジ型レジスト組成物は、必須成分である (A) 成分と (B) 成分、および必要に応じて (C) 成分および/または (D) 成分を、有機溶剤に溶解させて製造することができる。

- 有機溶剤としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを 1 種又は 2 種以上適宜選択して用いることができる。

- 例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸

メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) と、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、乳酸エチル (EL)、 γ -ブチロラクトン等のヒドロキシ基やラク톤を有する極性溶剤との混合溶剤は、ポジ型レジスト組成物の保存安定性が向上するため、好ましい。ELを配合する場合は、PGMEA : ELの質量比が6 : 4 ~ 4 : 6であると好ましい。

PGMEを配合する場合は、PGMEA : PGMEの質量比が8 : 2 ~ 2 : 8、好ましくは8 : 2 ~ 5 : 5であると好ましい。有機溶剤の使用量は得に限定されるものではないが、全固形分濃度が、例えば、5 ~ 50重量%、好ましくは7 ~ 20重量%となるように添加し、レジスト塗布膜圧に応じて適宜調製されることが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物は、従来のKrF用ポジ型レジスト組成物と同様に、レジストパターンの形成に用いることができる。プレバークにおける加熱温度および露光後加熱 (PEB) における加熱温度は、一般に90℃以上でよいが、マイクロブリッジを効果的に抑制するためには、特にそれぞれ90 ~ 120℃、好ましくは90 ~ 110℃が好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物は、従来のKrF用ポジ型レジスト組成物のベース樹脂がポリヒドロキシスチレン系の樹脂であったのに対して、ベース樹脂として、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位 (a1) に加えて、アルコール性水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステルから誘導される第2の構成単位 (a2) を含む共重合体であって、その質量平均分子量が2000以上8500以下であり、かつヒドロキシスチレン単位 (a1) の水酸基と前記構成単位 (a2) のアルコール性水酸基との合計の10モル%以上25モル%以下が前記酸解離性溶解抑制基により保護されているもの (保護後の質量平均分子量は好ましくは8600以上12000以下) を用いることにより、良好な解像性能が得られ

るとともに、現像欠陥を低減させることができる。また良好な焦点深度も得られる。

これは、現像液に対する溶解性を大きくする傾向にあるヒドロキシスチレン系の構成単位の割合を減らし、これに変えて現像液に対する溶解性を小さくする傾向にある（a 2）を導入したことにより、ベース樹脂自体の現像液に対する溶解性が低下するので、これによってアルカリ可溶性の水酸基の保護割合を低下させても、ポジ型レジスト組成物の現像液に対する不溶性が確保されて、良好な解像性能を得ることができるためと考えられる。また、（a 2）がアルコール性水酸基を有すること、および酸解離性溶解抑制基による保護割合を低くすることにより、レジスト組成物の親水性を向上させることができるので、これによってリンス液とのなじみが良くなり、これによっても現像欠陥の発生が抑えられると考えられる。

ここで、本発明における現像欠陥の抑制効果は、例えば、現像工程を経て得られたレジストパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）又は現像欠陥検査装置にて、観察して、マイクロブリッジの有無およびその他の欠陥の有無を調べることによって確認することができる。

また、本発明における解像性能の向上効果は、上記SEMによりレジストパターンを観察し確認することができる。

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、後述するサーマルフロー処理を有するパターン形成方法にも好適に用いることができ、良好なフローレートが得られる。特に、本発明のポジ型レジスト組成物は、レジスト組成物の保存安定性に悪影響を与え得る架橋剤成分を含まない組成でも、サーマルフロー処理を有するパターン形成方法によって、良好な微細レジストパターンを形成することができる。これは、加熱により、（A）成分の構成単位（a 1）と（a 2）との間に架橋反応が生じるためと推測される。なお、所望に応じ、前記架橋剤成分（D）を含有させることもできる。

また、サーマルフロー処理前の現像工程において、上記したように、解像性能が高く、現像欠陥が防止されたレジストパターンを形成することができるので、これにサーマルフロー処理を施して得られる狭小化レジストパターンにおいて

も、高解像性能および低欠陥が達成される。

次に、本発明に係るサーマルフロー処理を有するパターン形成方法について説明する。

- 5 まずシリコンウェーハ等の基板上に、本発明のポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布した後、プレベークを行う。次いで、露光装置などを用い、ポジ型レジスト組成物の塗膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に露光を行った後、PEB（露光後加熱）を行う。続いて、アルカリ現像液を用いて現像処理した後、リンス処理を行って、基板上の現像液および該現像液によって溶
- 10 解したレジスト組成物を洗い流し、乾燥させる。

ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するポジ型レジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

- 露光は、好ましくはKrFエキシマレーザーを用いて行うが、電子線レジスト
- 15 やEUV（極端紫外光）等にも有用である。

なお、基板とレジスト組成物の塗膜との間に、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

次いで、このようにして形成されたレジストパターンにサーマルフロー処理を施してレジストパターンを狭小化する。

- 20 サーマルフロー処理は、レジストパターンを1回以上、加熱することによって行われる。加熱の回数を多くした方が、単位温度当たりのレジストパターンサイズの変化量（以下、フローレートということもある）が小さくなるので好ましいが、工程数が増え、処理に要する時間が長くなって、スループットが悪化する面もある。

- 25 ここで、サーマルフロー処理におけるフローレートが小さい方が、狭小化されたレジストパターンにおける、ウェーハ上のパターン寸法の面内均一性が高く、レジストパターンの断面形状も優れたものとなる。レジスト膜厚が1000nm以下であれば、膜厚によるフローレートへの影響はほとんど無い。

サーマルフロー処理における加熱温度は100～200℃、好ましくは110

～180℃の範囲から、レジストパターンの組成に応じて選択される。加熱を2回以上行う場合、第2回目以降の加熱は、第1回目の加熱と同じ温度またはそれ以上の温度で行う。

加熱時間は、スループットに支障がなく、所望のレジストパターンサイズが得られる範囲であればよく、特に制限されないが、通常は、各回の加熱を30～270秒間の範囲内とするのが好ましく、より好ましくは60～120秒間の範囲内とする。

サーマルフロー処理を有するレジストパターン形成方法は、通常の方法では形成が困難である、微細なレジストホールパターンの形成に好適に用いられる。

10 本発明のレジストパターン形成方法は、特に、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて行うので、架橋剤成分を含まない組成でも、また前記架橋剤成分(D)を含有する組成でも、良好なフローレートが得られる。したがって、解像性能が高く、レジストパターンの断面形状が良好で、現像欠陥が防止されており、しかもパターン寸法の面内均一性が高い狭小化レジストパターンが得られる。

15

実施例

以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

実施例1

まず(A)成分を用意した。すなわち、p-ヒドロキシスチレンと前記一般式(IIa)において、Rがメチル基であるアダマンタノールメタクリレートの共重合体(モル比80:20、質量平均分子量(Mw)は8000、分散度(Mw/Mn)は1.78)とエチルビニルエーテルを、酸触媒下で公知の手法により反応させて、前記共重合体の水酸基を1-エトキシエチル基で保護した樹脂を(A)成分として使用した。

25 この樹脂を¹H-NMRで分析した結果、p-ヒドロキシスチレンとアダマンタノールの合計水酸基の数に対する1-エトキシエチル基の数は18%であった。これより、水酸基の保護割合が18モル%であると認められた。保護後の樹脂の質量平均分子量(Mw)は11000、分散度(Mw/Mn)は1.8であった。

この (A) 成分 100 質量部と、(B) 成分として、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン 5.0 質量部、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン 6.0 質量部、およびトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 2.0 質量部と、(C) 成分として、トリエタノールアミン 0.15 質量部、およびトリイソプロピルアミン 0.15 質量部を、PGMEA と EL の混合溶剤 (PGMEA : EL の質量比が 6 : 4) 500 質量部に溶解させてポジ型レジスト組成物を得た。

一方、8 インチのシリコンウェーハ上に有機反射防止膜 (ブリューワーサイエンス社製、商品名 DUV-44) を 205℃ で加熱して膜厚 65 nm に形成した基板を用意した。

上記で得られたポジ型レジスト組成物を、基板上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 100℃、90 秒間プレバークして、乾燥させることにより、膜厚 410 nm のレジスト層を形成した。

ついで、KrF スキャナー NSR-S203B (Nikon 社製、NA (開口数) = 0.68, 2/3 輪帯照明) により、KrF エキシマレーザー (248 nm) を、縮小投影露光に用いられるマスクである、通常のクロムレチクルを介して選択的に照射した。

そして、110℃、60 秒間の条件で PEB 処理し、さらに 23℃ にて 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間パドル現像し、その後 15 秒間、純水を用いて水リンスした。振り切り乾燥を行った後、100℃ で 60 秒間加熱して乾燥させてレジストパターンを形成した。

このようにして口径 140 nm のレジストホールパターンが形成された。また、そのレジストパターンを形成した基板を、KLA テンコール社製の表面欠陥観察装置 KLA 2132 により観察したところ、表面欠陥 (ディフェクト) の数はわずか 10 個以下であり、現像欠陥が有効に防止されていることが認められた。未露光部の純水接触角 (静的接触角、以下同様。) を測定したところ、59 度であり良好な親水性を有していた。口径 140 nm のレジストホールパターンの焦点深度は 0.6 μm であった。また、同様に形成したラインアンドスペース 1 : 1 のレジストパターンを観察したところ、線幅 120 nm で優れた解像

性能が得られることが認められた。

比較例 1

- 実施例 1 において、(A) 成分に代えて、ポリ (p-ヒドロキシスチレン)
- 5 (質量平均分子量 8000、分散度 1.10) の水酸基の一部を 1-エトキシエチル基で保護した樹脂成分 (水酸基の保護割合は 39 モル%) を用いた。保護後の樹脂の質量平均分子量 (Mw) は 9000、分散度 (Mw/Mn) は 1.15 であった。

- これを用いた他は実施例 1 と同様にして、レジスト組成物を調製し、次いで同
- 10 様にしてレジストパターンを形成した。

- このようにして口径 140 nm のレジストホールパターンが形成された。また、そのレジストパターンを形成した基板について、実施例 1 と同様にして現像欠陥を観察したところ、約 1300 個であった。同様に純水接触角を測定したところ、72 度であり、実施例 1 に比べて親水性が低かった。口径 140 nm のレ
- 15 ジストホールパターンの焦点深度は 0.45 μm であった。また、実施例 1 と同様にしてラインアンドスペース 1:1 のレジストパターンを観察したところ、線幅 130 nm で良好な解像性が得られたものの、線幅 120 nm では解像性が不十分であった。

20 比較例 2

比較例 1 において、樹脂成分における水酸基の保護割合を 30 モル%に変更したほかは同様にしてレジスト組成物を調製し、次いで同様にしてレジストパターンを形成した。

- 同様の試験の結果、現像欠陥は 10 個と少なかったが、口径 140 nm のレジ
- 25 ストホールパターンの焦点深度は 0.25 μm と小さかった。純水接触角は 70 度であった。また実施例 1 と同様にしてラインアンドスペース 1:1 のレジストパターンを観察したところ、線幅 150 nm で良好な解像性が得られたものの、線幅 140 nm では解像性が不十分であった。

比較例 3

実施例 1 における (A) 成分に代えて、p-ヒドロキシスチレンとアダマンタ
ノールメタクリレート (モル比 80 : 20) の共重合体 (質量平均分子量 110
000、分散度は 1.8) に対して、実施例 1 と同様にして、エチルビニルエーテ
5 ルを用いて、前記共重合体の水酸基を 1-エトキシエチル基で保護した樹脂を
(A) 成分として使用した。

この樹脂を $^1\text{H-NMR}$ で分析した結果、p-ヒドロキシスチレンとアダマン
タノールの合計水酸基の数に対する 1-エトキシエチル基の数は 22% であ
った。これより、水酸基の保護割合が 22 モル% であると認められた。保護後の樹
10 脂の質量平均分子量 (M_w) は 18000、分散度 (M_w/M_n) は 3.0 であ
った。

次いで、実施例 1 において、(A) 成分に上記共重合体を用いた以外は、同様
なレジスト組成物を調製し、さらに同様にしてレジストパターンを形成した。

このようにして口径 140 nm のレジストホールパターンが形成された。ま
15 た、そのレジストパターンを形成した基板について、実施例 1 と同様にして現像
欠陥を観察したところ、約一万個以上であり、マイクロブリッジが発生している
ことも確認された。同様に純水接触角を測定したところ、64 度であった。現像
欠陥が多すぎるため、他の特性を評価するまでも無かった。

20 実施例 2

実施例 1 において同様のポジ型レジスト組成物を用意した。

実施例 1 で用いたのと同じ反射防止膜付基板上に、上記ポジ型レジスト組成物
を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 100℃、90 秒間プレベ
ークして、乾燥させることにより、膜厚 410 nm のレジスト層を形成した。

25 ついで、実施例 1 で用いたのと同じ KrF スキャナーにより、KrF エキシマ
レーザー (248 nm) を、6% ハーフトーンレチクルを介して選択的に照射し
た。

そして、110℃、90 秒間の条件で PEB 処理し、さらに実施例 1 と同様
にして現像、水リンス、および乾燥を順に行ってレジストパターンを形成した。

このようにして口径150 nmのレジストホールパターンが形成された。また、そのレジストパターンを形成した基板を、実施例1と同様にして、表面欠陥の観察を行なったところ、表面欠陥（ディフェクト）の数はわずか10個以下であった。口径150 nmのレジストホールパターンの焦点深度は0.6 μm であった。
5 た。なお、レジストホールパターンの口径の測定は、測長SEMを用いて行った。

続いて、上記レジストホールパターンが形成された基板に対して、ホットプレートを用いて所定条件で加熱するサーマルフロー処理行って、狭小化されたレジストホールパターンを得た。

10 サーマルフロー処理における加熱条件を変化させながら、得られたレジストホールパターンの寸法を測定し、これによりフローレートを求めた。すなわち、上記のようにして口径150 nmのレジストホールパターンが形成された基板を5枚用意し、それぞれに対して、140℃、145℃、150℃、155℃、160℃の各温度で90秒間加熱した。いずれの温度においても、加熱によりレジストホールパターンの口径が狭小化して良好な形状の狭小化レジストホールパターン
15 が得られるが、温度によって狭小化後の口径が異なる。そこで、温度を横軸とし、各温度におけるレジストパターンの寸法変化量（口径の変化量）を縦軸としたグラフを作成し、このグラフから狭小化後のレジストパターンの寸法（口径）が100 nmとなるときの、単位温度変化量（℃）当たりのレジストパターン寸法変化量、すなわちフローレートを求めた。
20

狭小化後のレジストパターンの寸法（口径）は、140℃で147 nm、145℃で140 nm、150℃で128 nm、155℃で100 nm、160℃で80 nmであり、口径100 nmとなるときのフローレートは4.8 nm/℃であった。

25

比較例4

実施例2において、（A）成分に代えて、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）（質量平均分子量20000、分散度1.12）の水酸基の30モル%を1-エトキシエチル基で保護してなる第1の樹脂成分と、ポリ（p-ヒドロキシスチレ

ン) (質量平均分子量8000、分散度1.10)の水酸基の30モル%をtert-ブトキシカルボニル基で保護してなる第2の樹脂成分を組み合わせて用いた。前記第1の樹脂成分と前記第2の樹脂成分との質量比は6:4とした。保護後の第1の樹脂成分の質量平均分子量(Mw)は22000、分散度(Mw/Mn)は1.2であり、保護後の第2の樹脂成分の質量平均分子量(Mw)は9000、分散度(Mw/Mn)は1.15であった。

そして、前記第1の樹脂成分および第2の樹脂成分の合計100質量部に対して、(B)成分としてビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン5.0質量部およびトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート2.0質量部と、(C)成分としてトリエタノールアミン0.16質量部と、架橋剤成分(D)としてシクロヘキシルジメタノールジビニルエーテル5.0質量部を、PGMEAとELの混合溶剤(PGMEA:ELの質量比が6:4)500質量部に溶解させてポジ型レジスト組成物を得た。

得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例2と同様にして、レジストパターン形成した。

このようにして口径150nmのレジストホールパターンが形成された。また、そのレジストパターンを形成した基板について、実施例1と同様にして現像欠陥を観察したところ、約60個であった。

続いて、実施例2と同様にしてサーマルフロー処理を行いフローレートを求めた。

サーマルフロー処理後のレジストパターンの寸法(口径)は、加熱温度140℃で150nm、145℃で150nm、150℃で125nm、155℃で82nm、160℃で44nmであり、口径100nmとなるときのフローレートは8.6nm/℃と大きかった。

25

実施例3

p-ヒドロキシスチレンと前記一般式(IIa)において、Rが水素原子であるアダマンタノールアクリレートの共重合体(モル比80:20、質量平均分子量(Mw)は8000、分散度(Mw/Mn)1.5)とエチルビニルエーテル

を、酸触媒下で公知の手法により反応させて、前記共重合体の水酸基を1-エトキシエチル基で保護した樹脂を(A)成分として使用した。

この樹脂を $^1\text{H-NMR}$ で分析した結果、p-ヒドロキシスチレンとアダマンタノールの合計水酸基の数に対する1-エトキシエチル基の数は23.9%であった。これより、水酸基の保護割合が23.9モル%であると認められた。保護後の樹脂の質量平均分子量(Mw)は8700、分散度(Mw/Mn)は1.6であった。

この(A)成分100質量部と、(B)成分として、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン8.0質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート2.5質量部と、(C)成分として、トリエタノールアミン0.23質量部、およびトリイソプロパノールアミン0.05質量部を、PGMEAとELの混合溶剤(PGMEA:ELの質量比が6:4)500質量部に溶解させてポジ型レジスト組成物を得た。

一方、8インチのシリコンウェーハ上に有機反射防止膜(ブリュウーワーサイエンス社製、商品名DUV-44)を225℃で加熱して膜厚65nmに形成した基板を用意した。上記で得られたポジ型レジスト組成物を、基板上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレベークして、乾燥させることにより、膜厚480nmのレジスト層を形成した。

ついで、KrFスキャナー NSR-S203B(Nikon社製、NA(開口数)=0.68, 2/3輪帯照明)により、8%ハーフトーンレチクルを介して選択的に照射した。

そして、110℃、60秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像し、その後15秒間、純水を用いて水リンスした。振り切り乾燥を行った後、100℃で60秒間加熱して乾燥させてレジストパターンを形成した。

このようにして口径140nmのレジストホールパターンが形成された。口径140nmのレジストホールパターンの焦点深度は0.5μmであった。また、同様に形成したラインアンドスペース1:1のレジストパターンを観察したところ、線幅120nmで優れた解像性能が得られることが認められた。その際

の焦点深度は0.6 μm であった。また、140 nmのホールパターンを形成した基板を、KLAテンコール社製の表面欠陥観察装置 KLA 2132により観察したところ、マイクロブリッジの発生もなく、現像欠陥は有効に防止されていた

5

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のポジ型レジスト組成物によれば、良好な解像性能が得られるとともに、現像欠陥を低減させることができる。

10 本発明のポジ型レジスト組成物はサーマルフロー処理を有するパターン形成方法にも好適に用いることができ、良好なフローレートが得られる。

本発明のポジ型レジスト組成物を用い、サーマルフロー処理を有するパターン形成方法によれば、現像工程における解像性能が高くて、現像欠陥が防止されるので、サーマルフロー処理後の狭小化レジストパターンにおいても、高解像性能および低欠陥が達成される。また、架橋剤成分を含有させなくても良好なサーマルフロー処理を行うことができる。

15

従って本発明は産業上極めて有用である。

請 求 の 範 囲

1. 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含むポジ型レジスト組成物において、
 - 5 前記樹脂成分（A）が、ヒドロキシスチレンから誘導される第1の構成単位（a1）、およびアルコール性水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される第2の構成単位（a2）を含む共重合体であって、前記構成単位（a1）の水酸基と前記構成単位（a2）のアルコール性水酸基との合計の10モル%以上25モル%以下が前記酸解離性溶解抑制基により保護されており、前記
 - 10 酸解離性溶解抑制基で保護される前の共重合体の質量平均分子量が2000以上8500以下であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。
2. 前記樹脂成分（A）における前記酸解離性溶解抑制基で保護される前の共重合体の前記構成単位（a1）と前記構成単位（a2）とのモル比が85：15～70：30である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。
 - 15
3. 前記の構成単位（a2）がアルコール性水酸基を有する脂肪族多環式基含有（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。
 - 20
4. 前記の構成単位（a2）がアルコール性水酸基を有するアダマンチル基含有（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位である請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。
5. 前記酸解離性溶解抑制基が、1-低級アルコキシアルキル基である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。
 - 25
6. 前記樹脂成分（A）における前記共重合体がさらにスチレンから誘導される第3の構成単位（a3）を含むものである請求項1記載のポジ型レジスト組成

物。

7. 前記樹脂成分 (A) における前記酸解離性溶解抑制基で保護する前の共重合体の分散度 (M_w/M_n 比) が 2.0 以下である請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

8. 前記 (B) 成分が、ジアゾメタン系酸発生剤を含む請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

9. 請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物において、さらに 2 級または 3 級の低級脂肪族アミン (C) を含む、請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

10. 基板上に設けたポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、現像処理を施して形成したレジストパターンにサーマルフロー処理を施して前記レジストパターンを狭小化させるレジストパターン形成方法において、前記ポジ型レジスト膜の形成に用いられる請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

11. 基板上に、請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物を用いてポジ型レジスト膜を形成し、該ポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、現像処理を施して形成したレジストパターンにサーマルフロー処理を施して前記レジストパターンを狭小化させることを特徴とするレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	GB 2356258 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 May, 2001 (16.05.01), p. 20 (XV) (XVI), p. 251. 7-14 & JP 2001-6501 A	1-10 11
X Y	WO 01/73512 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 October, 2001 (04.10.01), Full text & US 2003/0113661 A & JP 2001-272782 A	1-10 11
X Y	WO 00/46640 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 August, 2000 (10.08.00), Full text & US 6627381 A & JP 2000-227658 A	1-10 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2004 (15.03.04)

Date of mailing of the international search report
30 March, 2004 (30.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16266

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	EP 1357284 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 29 October, 2003 (29.10.03), Full text & JP 2003-321520 A	1 2-11
A	JP 2002-241442 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims (Family: none)	1-11
Y	JP 2001-274062 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 05 October, 2001 (05.10.01), Full text & US 6511794 B1	11
Y	JP 6-69118 A (NEC Corp.), 11 March, 1994 (11.03.94), Full text (Family: none)	11
Y	JP 11-119443 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 30 April, 1999 (30.04.99), Full text (Family: none)	11
Y	JP 11-168052 A (Mitsubishi Electric Corp.), 22 June, 1999 (22.06.99), Full text (Family: none)	11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03F 7/039

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03F 7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	GB 2356258 A1 (Sumitomo Chemical Company Limited) 2001.05.16, p. 20 (XV) (XVI), p. 25 1.7-14 & JP 2001-6501 A	1-10 11
X Y	WO 01/73512 A1 (住友化学工業株式会社) 200 1.10.04, 全文 & US 2003/0113661 A & JP 2001-272 782 A	1-10 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
15.03.2004

国際調査報告の発送日
30.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
伊藤 裕美

2H 9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 00/46640 A1 (住友化学工業株式会社) 200 0.08.10, 全文 &US 6627381 A&JP 2000-227658 A	1-10 11
PX PA	EP 1357284 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.) 200 3.10.29, 全文 & JP 2003-321520 A	1 2-11
A	JP 2002-241442 A (ダイセル化学工業株式会社) 2002.08.28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2001-274062 A (沖電気工業株式会社) 200 1.10.05, 全文& US 6511794 B1	11
Y	JP 6-69118 A (日本電気株式会社) 1994.03. 11, 全文 (ファミリーなし)	11
Y	JP 11-119443 A (沖電気工業株式会社) 1999. 04.30, 全文 (ファミリーなし)	11
Y	JP 11-168052 A (三菱電機株式会社) 1999.0 6.22, 全文 (ファミリーなし)	11